Über fette Öle einheimischer Arzneipflanzen

1. **Arnica montana L.**
2. **Curcubita pepo L.**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt a. M.

vorgelegt von

Apotheker Otto Herbert,
Bamberg.

1938

Druck von Johann Nagengast, Bamberg.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dieterle.
2. Gutachter: Dr. Diemayer.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 1937.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Onkel,

Herrn Apotheken- und Fabrikbesitzer
A. HERBERT

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt a. M. auf Anregung des Herrn Professor Dr. H. Dieterle ausgeführt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Dieterle für die wohlwollende Unterstützung, die er mir hat zuteil werden lassen, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Untersuchungen der fetten Bestandteile der Blüten von Arnica montana L.

I. THEORETISCHER TEIL.

Arnica montana gehört zu den einheimischen Arzneipflanzen, die im Laufe der Zeit ihre Bedeutung als Heilmittel in der Medizin fast vollkommen eingebüßt haben; höchstens wird sie noch als äußerliches Mittel hie und da verwandt.

Lediglich die Volksmedizin verwendet die Droge äußerlich und innerlich mit großer Beliebtheit. Da aber zur Aufnahme einer sachgemäßen Therapie die systematischen Untersuchungen fehlen, so wird mit vorliegender Arbeit eine gründliche Untersuchung aufgenommen, die als ersten Gegenstand die Untersuchung des vorhandenen fetten Öles hat.

Das Fett der Blüten von Arnica montana ist schon einmal Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen. Börner[1]) gibt an, Palmitinsäure und Laurinsäure gefunden zu haben. Beide Säuren konnten auch bei der vorliegenden Untersuchung eines Petrolätherextraktes aus der Droge festgestellt werden. Daneben wurden aber noch sehr viele unverseifbare Substanzen gefunden, von denen bereits zwei in reinem Zustand hergestellt werden konnten. Über die unverseifbaren Bestandteile wird in einer weiteren Arbeit in nächster Zeit berichtet werden. Neben der Ermittlung der qualitativen Zusammensetzung der Fette sollte nun auch versucht werden, auf Grund der allgemeinen Konstanten und der sich daraus ergebenden Überlegungen einen ungefähren Überblick über die quantitative Zusammensetzung des Fettes zu gewinnen.

---

[1]) Börner: Dissert. Erlangen 1892. Apoth. Zeit. 1892. 7. 441.

Auf Grund des sehr hohen unverseifbaren Anteiles des hergestellten Extraktes — er wurde zu etwa 40 % gefunden — ist zunächst zu sagen, daß das Extrakt nicht als ein fettes Öl im allgemeinen Sinne anzusprechen ist. Trotzdem wurden zur Erfassung der fetten Bestandteile lediglich die Methoden angewandt, die sonst zur Untersuchung von Fetten und Wachsen dienen. Da diese Methoden zum großen Teil für Material ausgearbeitet sind, das weit weniger unverseifbare Anteile aufweist, so sind die erhaltenen Resultate in der vorliegenden Untersuchung, soweit es sich um die allgemeinen Konstanten handelt, nicht so zu werten, wie man dies bei reinen Fetten tun kann. Es wird noch im Verlauf dieser Untersuchung näher auf diesen Punkt eingegangen werden. Zunächst wurden die allgemeinen Konstanten des Extraktes wie bei einem fetten Öl festgestellt. Die Säurezahl wurde zu 9,93, die Verseifungszahl zu 129,16 gefunden. Hieraus errechnet sich die Esterzahl zu 119,23.

Unter der Annahme, daß nur oder fast nur Triglyceride die fetten Bestandteile des Extraktes darstellen, läßt sich der Gehalt des als Ester gebundenen Glycerins nach der Formel

$$G = 0{,}0547 \cdot \text{Esterzahl}$$

berechnen. Man erhält so einen Glyceringehalt von 6,522 %.

Aus der Säurezahl (s), der Verseifungszahl (k) und der Esterzahl (d) läßt sich der Gehalt des Öls an freien Fettsäuren (f) nach der Formel

$$f = \frac{(168300 - 38\,d) \cdot s}{1683 \cdot k}$$

berechnen. Hieraus ergibt sich der Gehalt an freien Fettsäuren zu 7,481 %.

Die Jodzahl wurde zu 31,93 gefunden. Es ist durchaus möglich, daß dieser Wert um einige Einheiten zu hoch ist, was durch den hohen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zu erklären wäre. Eine Jodzahl, die mit diesen ausgeführt wurde, war einige Einheiten groß. Der gefundene Wert wurde aber bei den folgenden Berechnungen beibehalten, da auch die so errechneten Werte mit den empirisch gefundenen einigermaßen in Einklang standen.

Die Gesamtfettsäuren wurden nach dem von Farnsteiner[2]) ausgearbeiteten Verfahren dargestellt. Der Fettsäuregehalt des Extraktes ergab sich hierbei zu 53,544 % bezw. 53,90 %. Da man aus der Jodzahl des Öls (J) und der Jodzahl der Gesamtsäuren (Jg) den Gehalt des Extraktes an Fettsäuren (g) auch berechnen kann nach der Formel

$$g = \frac{J \cdot 100}{Jg}$$

so wurde die Jodzahl der Gesamtsäuren bestimmt. Sie wurde im Mittel zu 57,32 gefunden. Der Fettsäuregehalt des Extraktes errechnet sich danach zu 55,7 %, was mit den gefundenen Werten einigermaßen übereinstimmt.

Will man das mittlere Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren aus der Verseifungszahl berechnen, so ist es im vorliegenden Falle bei dem hohen Gehalt des Extraktes an unverseifbaren Anteilen zunächst notwendig, die Neutralisationszahl der Gesamtsäuren aus der Verseifungszahl und dem Gehalt an Fettsäuren zu berechnen, da beide Konstanten Funktionen des Molekulargewichtes sind. Durch einfache Überlegung findet man die Beziehung:

$$\text{Neutralisationszahl} = \frac{\text{Verseifungszahl} \cdot 100}{\text{Fettsäuregehalt}}$$

Durch Einsetzen der gefundenen Werte in diese Gleichung findet man die Neutralisationszahl (N) der Gesamtfettsäuren zu 231,88.

Das mittlere Molekulargewicht (M) der Gesamtfettsäuren errechnet sich hieraus nach der Formel

$$M = \frac{56160}{N}$$

Durch Einsetzen erhält man das mittlere Molekulargewicht zu 242,2. Eine ähnliche Überlegung muß man anstellen, wenn man das mittlere Molekulargewicht (M) der freien Fettsäuren berechnen will. Auch hier muß der Gehalt an unverseifbaren Anteilen berücksichtigt und die Säurezahl dementsprechend umgerechnet

[2]) Farnsteiner: Zeitschr. zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln 1., 390 (1898); 2, 1 (1899).

werden. Dies geschieht nach der Formel

$$\text{neue Säurezahl} = \frac{\text{Säurezahl} \cdot 100}{\text{Fettsäuregehalt}} = \frac{9{,}93 \cdot 100}{55{,}7} = 17{,}83$$

Zieht man diesen Wert von der Neutralisationszahl der Fettsäuren ab, so erhält man entsprechend der Esterzahl die Neutralisationszahl des Neutralfettes des Extraktes. Man erhält 214,05 (d). Hieraus läßt sich dann das mittlere Molekulargewicht der freien Fettsäuren berechnen nach der Formel

$$M = \frac{168300 - 38\,d}{3 \cdot N}$$

Als Molekulargewicht erhält man 230,24.

Um einen ungefähren Anhaltspunkt für die Zusammensetzung der Gesamtsäuren zu gewinnen, wurden diese der fraktionierten Destillation bei 15 mm Druck unterworfen. Um eine bessere Trennung zu ermöglichen, wurde hierbei von einer Destillation im Hochvakuum, wo die Siedepunkte der Säuren zu nahe beieinander liegen, Abstand genommen.

Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 110 — 130 ° C, hellgelbe, bewegliche Flüssigkeit
2. 165 — 185 ° C, weiche, farblose Masse
3. 200 — 220 ° C, gelbe Flüssigkeit
4. 220 — 240 ° C, gelbe Flüssigkeit.

Die erste Fraktion konnte auf Grund des niedrigen Siedepunktes nur Säuren bis etwa C_8 enthalten. Die Neutralisationszahl betrug 442,0. Daraus errechnet sich das mittlere Molekulargewicht der Säuren zu

$$M = \frac{56160}{N} = 127{,}06$$

Die Jodzahl der Fraktion wurde zu 6,6 gefunden. Daraus geht hervor, daß nur sehr geringe Mengen ungesättigter Säuren vorhanden sein konnten. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß hier Capronsäure, Önanthsäure oder Caprylsäure oder eine Mischung dieser Säuren vorliegt. In der folgenden Tabelle sind einige Eigenschaften dieser Säuren zusammengestellt.

Säure	Formel	Mol. Gew.	Neutr. Z.	Siedepunkt
Capron-	$C_6H_{12}O_2$	116,09	483,28	113—114° (25 mm)
Önanth-	$C_7H_{14}O_2$	130,11	431,17	114—115° (13 mm)
Capryl-	$C_8H_{16}O_2$	144,13	389,23	139° (13 mm)
				123,5—124,3° (10 mm)

Die zweite Fraktion zeigte nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol einen F. P. 41—45° C. Die Neutralisationszahl wurde hier zu 286,9 gefunden. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu

$$M = \frac{56160}{N} = 195{,}75$$

Aus dem Schmelzpunkt und den hier gewonnenen Daten ergab es sich, daß hier Laurinsäure, deren F. P. 44°, deren Neutralisationszahl 280,23 und deren Molekulargewicht 200,19 ist, vorlag.

Die beiden letzten Fraktionen konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wurde immer nur ein Öl erhalten, sodaß anzunehmen war, daß auch ungesättigte Säuren mit übergegangen waren. Es wurde nun versucht, durch eine Trennung der Gesamtsäuren in flüssige und feste eine Trennung in gesättigte und ungesättigte Säuren zu erreichen. Hierbei fand die Methode der Trennung der Bleisalze der Säuren nach Farnsteiner (l. c.) Anwendung. Ebenfalls wurde die Trennung der Bleisalze nach der Methode von Twitschel[3]) durchgeführt, und schließlich kam noch die Methode der Trennung der Säuren über die Thalliumsalze nach Meigen und Neuberger[4]) zur Anwendung. Die erhaltenen Ergebnisse stehen, wie aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht, miteinander ziemlich in Einklang.

[3]) Twitschel: Eng. bd. 13. S. 806 (1921).

[4]) Meigen und Neuberger: Grün, Analyse der Fette und Wachse S. 222 (1925).

Methode	feste Säuren	flüssige Säuren
Farnsteiner-	26,88 %	28,82 %
Twitschel-	25,68 %	30,12 %
Thallosalz	24.37 %	31,43 %

Da man aus der Jodzahl eines Öles und der Jodzahl der ungesättigten Säuren — der sogenannten inneren Jodzahl (Ji) — den Gehalt des Öles an ungesättigten Säuren (Gi) auch berechnen kann nach der Formel

$$Gi = \frac{J \cdot 100}{Ji}$$

so wurde die Jodzahl der erhaltenen flüssigen Säuren bestimmt. Sie wurde zu 79,78 gefunden. Der Gehalt des Extraktes an ungesättigten Säuren errechnet sich daraus zu 40,02 %. Dies ist mit den gefundenen Werten nicht in Einklang zu bringen, und kann nur dadurch erklärt werden, daß keine der drei angewendeten Methoden hier zu einer scharfen Trennung der gesättigten und ungesättigten Säuren geführt hatte, daß vielmehr noch ein Teil der gesättigten Säuren von niederem Molekulargewicht mit in die Fraktion der ungesättigten Säuren übergegangen war. Um diese Annahme zu beweisen, wurden die Gesamtsäuren zunächst in ihre Aethylester übergeführt und diese mit einem kleinen Überschuß von Brom versetzt. Hierbei werden die Ester der ungesättigten Säuren bromiert. Diese haben einen höheren Zersetzungspunkt als die Siedepunkte der in Frage kommenden gesättigten Säuren. Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches ist es also möglich, die Ester der gesättigten Säuren von den Bromestern der ungesättigten Säuren so gut wie quantitativ zu trennen. Die Destillation wurde durchgeführt. Der Destillationsrückstand wurde entbromt und die Ester verseift. Die freien ungesättigten Säuren wurden in einer Ausbeute von 14,2 % der Gesamtsäuren erhalten. Da bei einer solchen Operation natürlich mit großen Verlusten gerechnet werden muß,

kann dieser Wert nicht zur Bestimmung des Gehaltes des Öles an ungesättigten Säuren herangezogen werden, wohl aber läßt sich, wie oben beschrieben, aus der Jodzahl der erhaltenen ungesättigten Säuren der Gehalt des Öles berechnen. Die Jodzahl wurde zu 118,16 gefunden. Der Gehalt des Öles an ungesättigten Säuren errechnet sich daraus zu 27,022 %, ein Wert, der, vielleicht durch die etwas zu hohe Jodzahl des Extraktes bedingt, etwas zu hoch ist, der aber mit den andern Versuchsergebnissen einigermaßen in Einklang steht. Demnach enthält also das Extrakt 28,688 % gesättigte Säuren und 27,022 % ungesättigte Säuren.

Bei der Untersuchung der gesättigten Säuren wurde zunächst versucht, die bei den Verfahren zur Trennung der festen von den flüssigen Säuren erhaltenen festen Säuren durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. Dies gelang nicht. Es kam dann die Methode der fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat nach Heintz[5]) zur Anwendung. Hierbei wurde eine allerdings sehr geringe Fraktion vom F. P. 67—68° erhalten. Dem Schmelzpunkt nach dürfte es sich hier um Stearinsäure handeln. Völlig einwandfrei gelang die Isolierung der Palmitinsäure. Es wurden aus 6,0 g Säuren etwa 2,4 g dieser gereinigten Säure erhalten, was darauf schließen läßt, daß Palmitinsäure wohl den Hauptbestandteil der festen Säuren ausmachte. Die gesättigten Säuren bestanden also aus niedrigen Säuren von der Größenordnung C_6—C_8, aus Laurinsäure und aus viel Palmitinsäure neben sehr wenig Stearinsäure.

Bei der Untersuchung der ungesättigten Säuren wurden zwei Wege eingeschlagen. Einmal wurde versucht, diese über ihre Bromadditionsverbindungen zu trennen. Hierbei konnte jedoch keine Verbindung isoliert und näher bestimmt werden. Daraus geht hervor, daß weder α-Linolsäure noch höher ungesättigte Säuren vorhanden waren.

Außerdem wurden die flüssigen Säuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert. Hierbei tritt, wie Hazura[6])

[5]) Heintz: Journal f. prakt. Chemie 66, I (1855).

[6]) Hazura: Sitzungsbericht der Kais. Akad. der Wissenschaften Wien 1887, 95, II, 188; 97 II B, 1898, 98 B.

festgestellt hat, keine Spaltung ein, sondern es findet an der Doppelbindung eine Oxydation von Hydroxylgruppen statt. Auf Grund der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse lassen sich die Oxysäuren einfach isolieren. Im vorliegenden Falle konnte die Dioxystearinsäure isoliert und eindeutig bestimmt werden. Damit war die Anwesenheit der Ölsäure bewiesen. Die Jodzahlen des Extraktes, der Gesamtsäuren und der ungesättigten Säuren, sowie die Ausbeute an Dioxystearinsäure, die erhalten wurde, erlauben den Schluß, daß die ungesättigten Säuren zum größten Teil aus Ölsäure bestehen. Um diese Annahme zu stützen, wurde noch die Neutralisationszahl der ungesättigten Säuren bestimmt. Sie wurden zu 209,88 gefunden. Daraus errechnet sich das mittlere Molekulargewicht nach der Formel

$$M = \frac{56160}{N}$$

zu 286,13. Das Molekulargewicht der Ölsäure beträgt 282,27, und die Neutralisationszahl 198,75.

II. PRAKTISCHER TEIL.

1. Darstellung des Extraktes.

Die getrockneten Blüten von Arnica montana L. wurden im Extraktionsapparat mit Petroläther ausgezogen; der Petroläther wurde abdestilliert. Das in Äther aufgenommene Extrakt wurde zur Reinigung von basischen Pflanzenbestandteilen mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser und schließlich mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde alsdann 24 Stunden über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das Extrakt stellt eine grün-braune Masse von der Konsistenz einer weichen Salbe dar, und schmeckt stark bitter.

2. Bestimmung der unverseifbaren Anteile.

a) Die Bestimmung der unverseifbaren Anteile wurde nach der Methode des D. A. B. V I durchgeführt. 9,2832 g Extrakt bezw. 10,2710 g Extrakt lieferten 3,7824 g bezw. 3,9650 g unver-

seifbare Anteile, was einem Prozentgehalt von 40,745 % bezw. 39,503 % entspricht.

b) Die Bestimmung der unverseifbaren Anteile wurde außerdem noch nach der Methode von Fahrion[7]) wie folgt ausgeführt:

3,204 g Extrakt bezw. 2,8248 g Extrakt wurden mit 10 ccm doppelnormaler alkoholischer Kalilauge in einer Porzellanschale auf dem Drahtnetz mit kleiner Flamme bis zum völligen Verdampfen des Alkohols erhitzt. Dann wurde mit 50 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol aufgenommen und dreimal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Er betrug 1,2694 g bezw. 1,1046 g entsprechend einem Gehalt des Extraktes von 39,62 % bezw. 39,10 %.

Als Mittelwert ergab sich aus diesen vier Werten ein Prozentgehalt an unverseifbaren Anteilen von 39,742 %.

3. Bestimmung allgemeiner Konstanten des Extraktes.

a) Säurezahl

1) 10,25 g Extrakt; 18,25 ccm verbrauchte n/10 KOH
2) 9,82 g „ ; 17,3 „ „ „ „

Säurezahl gefunden:

1) 9,98
2) 9,88 im Mittel = 9,93

b) Verseifungszahl

1) 2,4020 g Extrakt; 11,0 ccm verbrauchte n/2 KOH
2) 1,7428 g „ ; 8,05 „ „ „ „
3) 2,0040 g „ ; 9,25 „ „ „ „

Verseifungszahl gefunden:

1) 128,48
2) 129,5 im Mittel = 129,16
3) 129,5

[7]) Fahrion: Chem. Umschau Bd. 27. S. 147 (1920).

c) Jodzahl

Die Jodzahl wurde nach der Methode von Hanus bestimmt:

1) 1,5930 g Substanz; 40,2 ccm verbrauchte n/10 J-Lösung
2) 1,1078 g „ ; 27,9 „ „ „ „
3) 1,0916 g „ ; 27,3 „ „ „ „

Jodzahl gefunden:

1) 32,02
2) 32,04 im Mittel = 31,93
3) 31,745

4. Darstellung der Gesamtfettsäuren.

Um Einblick in die Zusammensetzung des Öles zu gewinnen wurden die Gesamtfettsäuren aus dem Öl dargestellt. Hierzu wurden die bei der Bestimmung der unverseifbaren Anteile nach der Methode des D. A. B. (s. d.) erhaltenen Seifenlösungen verarbeitet. Diese wurde mit 10%iger Salzsäure zerlegt. Die sich hierbei abscheidenden Fettsäuren wurden mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen. Aus 10,2710 g Extrakt wurden 5,3742 g Gesamtsäuren erhalten, und aus 9,2832 g Extrakt 5,0040 g Gesamtsäuren. Dies entspricht einem Prozentgehalt des Extraktes an Fettsäuren von 53,544 % bezw. 53,90 %. Die Fettsäuren erstarrten beim Abkühlen auf eine Temperatur von 15° C zu einer dunkelbraunen, wachsartigen Masse.

Die Jodzahl der Gesamtfettsäuren wurde nach der Methode von Hanus bestimmt:

1) 0,5086 g Substanz; 22,8 ccm verbrauchte n/10 J-Lösung
2) 0,7290 g „ ; 32,8 „ „ „ „
3) 0,5410 g „ ; 24,7 „ „ „ „

Jodzahl gefunden:

1) 56,91
2) 57,11 im Mittel = 57,32
3) 57,95

Aus der niedrigen Jodzahl des Öles und der Gesamtfettsäuren ergibt sich, daß der Extrakt nicht zu den trocknenden Ölen gehört.

5. Fraktionierte Destillation der Gesamtfettsäuren.

Um einen ungefähren Anhaltspunkt für die Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren zu gewinnen, wurden diese zunächst in drei Portionen zu 5,0 g im Vakuum (15 mm Druck) der Destillation unterworfen.

1. Fraktion 110—130°
2. „ 165—185°
3. „ 200—220°
4. „ 220—240°.

Von der ersten Fraktion wurde bei Verwendung von im ganzen 15 g Gesamtsäuren 1,6200 g erhalten. Das Destillat stellte eine bewegliche hellgelbe Flüssigkeit dar mit dem charakteristischen Geruch niederer Fettsäuren. Es wurde die Bestimmung einer Neutralisationszahl damit ausgeführt:

0,9966 g Substanz; 15,5 ccm verbrauchte n/2 KOH.

Neutralisationszahl gefunden:

442,0.

Die zweite Fraktion erstarrte im Überleitungsrohr des Destillationskolbens zu einer verreibbaren, weichen, wachsartigen Masse. Es wurden aus 5 g Gesamtfettsäuren davon 0,7640 g erhalten. Nach mehrmaligem Umlösen aus 70 % Alkohol zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 41—45°. Um festzustellen, um welche Säure es sich hierbei handelt, wurde die Neutralisationszahl bestimmt.

0,3060 g Substanz; 15,65 ccm verbrauchte n/10 KOH
Neutralisationszahl gefunden = 286,9.

Bei der dritten und vierten Fraktion wurden jeweils nur gefärbte Flüssigkeiten erhalten, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Daraus ist zu entnehmen, daß hier auch ungesättigte Säuren mit übergegangen waren.

6. Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren.

a) Methode nach Farnsteiner (l. c.)

10,0 g der Gesamtsäuren wurden in 30 ccm alkoholischer Kalilauge (12/100) auf dem Wasserbad gelöst. Die Seifenlösung wurde unter Zusatz von Phenolphthalein möglichst genau mit

10 % Essigsäure neutralisiert und die neutrale Lösung alsdann in dünnem Strahl in 300 ccm zum Sieden erhitzte 10%ige Bleiacetatlösung gegossen. Die ausgeschiedenen Bleisalze wurden nach dem Absitzenlassen gelinde abgesaugt und wiederholt mit Wasser von 60—70° gewaschen. Alsdann wurden sie auf dem Filter bei 105° im Trockenschrank getrocknet und nun mit 250 ccm Äther 20 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Die Bleiseifen der festen Säuren bleiben hierbei ungelöst, diejenigen der flüssigen sind in Äther löslich. Das Ungelöste wurde abfiltriert, der Niederschlag mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Die festen Säuren hinterblieben nach dem Erkalten als dunkelbraune wachsartige Masse. Sie wurden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Das Gewicht betrug 4,20 g. Die ätherische Lösung der flüssigen Säuren wurde wiederholt mit 20%iger Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Das Gewicht betrug 5,1740 g.

Nach dieser Methode ergibt sich ein Gehalt des Extraktes an festen Säuren von 26,88 % und an flüssigen Säuren von 28,82 %.

b) Methode nach Twitschel (1. c.)

5,0 g des Fettsäuregemisches wurden in 30 ccm 95 % Alkohol heiß gelöst und die heiße Lösung mit einer ebenfalls heißen Lösung von 2,0 g Bleiacetat in 70 ccm 95 % Alkohol versetzt. Die Mischung wurde erkalten und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde der Niederschlag abgesaugt und mit 95 % Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wurde alsdann unter Zusatz von 0,5 ccm Eisessig aus 100 ccm 95 % Alkohol umgelöst. Nach mehrstündigem Stehen wurden die umkristallisierten Bleiseifen abgesaugt und mit 95 % Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wurde dann mit verdünnter Säure zerlegt, die Fettsäuren in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, eine dunkelbraune

bei 15° ziemlich feste Masse, wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Das Gewicht betrug 2,240 g. Aus den vereinigten Filtraten wurden nach Entfernung des Alkohols die flüssigen Säuren isoliert, getrocknet und gewogen. Das Gewicht betrug 2,704 g.

Nach dieser Methode ergibt sich ein Gehalt des Extraktes an festen Säuren von 25,68 % und an flüssigen von 30,12 %.

c) Methode nach Meigen und Neuberger (1. c.).

0,4986 g Fettsäuren wurden in 50%igem Alkohol gelöst und die Lösung mit ca. n/10 alkoholischer Kalilauge neutralisiert. Die Lösung wurde auf 125 ccm mit 95%igem Alkohol aufgefüllt und mit 65 ccm Wasser und 35 ccm einer 4%igen Thalliumsulfatlösung versetzt. Nach Absitzenlassen wurde der Niederschlag der Thallosalze der festen Säuren abfiltriert und mit 50%igem Alkohol mit Zusatz von einigen Tropfen Thalliumsulfatlösung gewaschen. Darauf mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Fettsäuren wurden in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wog nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 0,2180 g. Dementsprechend wurden also 0,2180 g feste Säuren erhalten.

Nach dieser Methode ergibt sich ein Gehalt an festen Säuren von 24,37 %, an flüssigen von 31,43 %.

Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Säuren.

1) 0,5204 g Substanz; 32,35 ccm verbrauchte n/10 J-Lösung
2) 0,4620 g „ ; 29,1 „ „ „ „
3) 0,5408 g „ ; 34,3 „ „ „ „

Jodzahl gefunden:

1) 78,90
2) 79,95 im Mittel = 79,78
3) 80,50.

7. Trennung der gesättigten von den ungesättigten Säuren. (Bromestermethode).

10,0 g Gesamtfettsäuren werden in 30 ccm absolutem Alkohol, der mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt war,

gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Veresterung war dann beendigt. Die Lösung wurde unter Verwendung von Phenolphthallein als Indikator mit 5%iger Kalilauge neutralisiert, der Alkohol abgedampft und das Estergemisch in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100 ccm Chloroform aufgenommen und die Lösung in Eiswasser auf 0° abgekühlt und mit 1,5 ccm einer 10%igen Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Mit Jodkalistärkepapier wurde festgestellt, daß nach ½ Stunde noch Brom im Überschuß vorhanden war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und nun der Rückstand im Vakuum bei 15 mm Druck destilliert. Nun wurde vorsichtig bis zur Temperatur von 225° erhitzt, wobei die Ester der gesättigten Säuren bis zur Stearinsäure übergehen. Der flüssige Destillationsrückstand wurde mit Natriumbicarbonatlösung und dann mehrmals mit Wasser gewaschen. Dann wurde er bei 105° getrocknet. Zur Entbromung wurde er in 20 ccm Alkohol aufgenommen und mit 5 g Zinkstaub versetzt. Die Mischung wurde in einem kleinen Rundkolben zum Sieden erhitzt und im Laufe von 20 Minuten tropfenweise mit einer 5%igen alkoholischen Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde in Wasser gegossen und das entbromte Produkt in Äther aufgenommen. Der Äther wurde entfernt und der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Seifen wurden mit Salzsäure zerlegt und die Säuren mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand stellte eine dunkelbraune Flüssigkeit dar und wog nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz 1,420 g.

Bestimmung der Jodzahl der entbromten ungesättigten Säuren.

1) 0,5040 g Substanz; 47,05 ccm verbrauchte n/10 J-Lösung
2) 0,3920 g „ ; 36,2 „ „ „ „

Jodzahl gefunden:

1) 118,5
2) 117,82 im Mittel = 118,16.

Neutralisationszahl der ungesättigten Säuren.

0,5240 g Substanz; 19,6 ccm verbrauchte n/10 KOH

Neutralisationszahl gefunden:

= 209,88.

8. Untersuchung der gesättigten Fettsäuren.

Als Untersuchungsmaterial dienten die bei der Trennung der Gesamtfettsäuren nach Methode a—c erhaltenen Fettsäuren. Eine Trennung dieser durch fraktionierte Kristallisation war nicht möglich.

Trennung durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat nach Heintz.

Die Trennung der gesättigten Fettsäuren durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat beruht darauf, daß auf Zusatz einer für die Fällung der Gesamtfettsäuren unzureichende Menge Magnesiumacetat zuerst die Magnesiumsalze der hochmolekularen Säuren ausfallen.

Zur Trennung nach dieser Methode wurden 6,0 g der festen Säuren in soviel Alkohol gelöst, daß die Lösung nach längerem Stehen bei 15° gerade noch klar blieb. Nunmehr wurde die Lösung mit 0,5 ccm einer heißen gesättigten alkoholischen Magnesiumacetatlösung versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde der entstandene farblose, feinkörnige Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Dann wurde der Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser auf dem Wasserbad zerlegt und die freien Säuren mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig 70%igem Alkohol aufgenommen und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich ein farbloser Niederschlag abgeschieden, der nach gelindem Trocknen bei 61—64° unscharf schmolz. Da trotz mehrfachem Umlösen kein scharfer Schmelzpunkt erreicht werden konnte, wurde nochmals eine Trennung mittels Magnesiumacetat versucht. Der Niederschlag wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und nunmehr mit 0,1 ccm einer heißen gesättigten alkoholischen Magnesiumacetatlösung versetzt. Nach

mehrstündigem Stehen hatte sich ein geringer farbloser Niederschlag abgeschieden, der wie vorher behandelt wurde. Nach mehrfachem Umlösen schmolz die freie Säure bei 67—68°. Für eine titrimetrische Bestimmung des Molekulargewichtes reichte die erhaltene Substanzmenge nicht aus. Dem Schmelzpunkt nach konnte es sich hier nur um geringe Mengen von Stearinsäure handeln.

Das Filtrat wurde mit dem ursprünglichen Filtrat vereinigt und die vereinigten Flüssigkeiten wurden mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisiert. Nun wurde abermals mit Magnesiumacetat versetzt. Im Ganzen wurden auf diese Weise noch 6 Fraktionen hergestellt. Die nach dem Zerlegen erhaltenen freien Säuren zeigten bei Fraktion 2—4 feste Konsistenz und die Schmelzpunkte 59°, 58°, 59°. Die Fraktionen 5—7 lieferten flüssige Säuren, die nicht nur zur Kristallisation zu bringen waren. Fraktion 2—4 wurden vereinigt und die Säuren mehrmals aus Alkohol umgelöst. Schließlich wurden glänzende Kristallschuppen vom Schmelzpunkt 60° in einer Ausbeute von 2,388 g erhalten. Es konnte sich hier nur um Palmitinsäure handeln. Der Mischschmelzpunkt mit dieser Säure ergab keine Depression.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1248 g Substanz; 4,905 ccm verbrauchte n/10 KOH
Molekulargewicht gefunden:
= 254,43.
Palmitinsäure hat das Molekulargewicht von 256,256.

9. Untersuchung der ungesättigten Säuren.

Um einen Einblick in die Zusammensetzung der ungesättigten Säuren zu erhalten, wurde zunächst die bei der Trennung der Gesamtfettsäuren in feste und flüssige nach Methode a—c erhaltenen flüssigen Säuren der Einwirkung von Brom unterworfen.

a) Einwirkung von Brom auf die flüssigen Fettsäuren.

10,0 g der flüssigen Säuren wurden in einem Gemisch, bestehend aus 65 ccm Eisessig und 20 ccm Äther gelöst, und dieser Lösung unter Kühlen mit Eiswasser aus einem Tropftrichter eine

Mischung von 1 Teil Brom und 2 Teilen Eisessig zugesetzt und zwar derart, daß immer erst dann Brom zugesetzt wurde, wenn Entfärbung stattgefunden hatte. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches die Temperatur 5° nicht überstieg. Die Mischung wurde in einer flachen Kristallisierschale über Nacht stehen gelassen und so von Äther befreit. Eine Abscheidung fester Bromadditionsprodukte fand dabei nicht statt. Nach längerem Stehen hatte sich die Flüssigkeit in eine hellere, leichter bewegliche und in eine dunkele, zähere Schicht getrennt. Beim wiederholten Behandeln der schweren dunklen Schicht mit Petroläther schied sich nichts fest ab. Es wurde lediglich ein zähes dunkles Öl erhalten.

b) Oxydation der flüssigen Säuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

8,0 g der flüssigen Säuren wurden mit 15 g Kalilauge (33 %) unter Erwärmen auf dem Wasserbad verseift und die Seife in ca. 550 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde in Eiswasser abgekühlt und nun in dünnem Strahl mit 500 ccm einer 1 %igen Kaliumpermanganatlösung versetzt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Reaktionstemperatur 5° nicht überstieg. Die Mischung wurde 15 Minuten in einer Kältemischung stehen gelassen und nun schweflige Säure eingeleitet, bis der entstandene Braunstein völlig verschwunden war und das Gemisch sauer reagierte. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sein Gewicht betrug 5,82 g. Er wurde nun mit Quarzsand gemischt und in einer Soxlethröhre 24 Stunden mit Petroläther extrahiert. Das erhaltene Extrakt war gelb gefärbt und zeigte die Konsistenz einer weichen Salbe. Nach dem Trocknen wog es 3,2 g. Nachdem die Oxydationsprodukte so von ihren Verunreinigungen befreit worden waren, wurden sie nunmehr 3 Tage lang in derselben Soxlethröhre mit Äther ausgezogen. Hierdurch wurde die vorhandene Dioxystearinsäure herausgelöst. Die Rohausbeute betrug 1,840 g. Nach mehrmaligem Umlösen der Säure aus Alkohol wurden farblose Kristallblättchen erhalten, die bei 130° schmolzen und mit Dioxystearinsäure keine Schmelzdepression ergaben.

Molekulargewichtsbestimmung der Oxysäure.

1) 0,2560 g Substanz; 8,10 ccm verbrauchte n/10 KOH
2) 0,1824 g „ ; 5,70 „ „ „ „

Molekulargewicht gefunden: 1) = 316,05
2) = 320,0.

Das Molekulargewicht der Dioxystearinsäure beträgt 316,288.

Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht. Jedoch konnte hierbei nichts mehr extrahiert werden.

Untersuchungen über das fette Öl von Curcubita pepo L.

I. THEORETISCHER TEIL.

Die Samen von Curcubita pepo, einer wahrscheinlich aus dem Orient oder Südamerika stammenden Nutzpflanze, haben einen hohen Gehalt an fettem Öl. Die schon vorliegenden früheren Untersuchungen ergeben kein einheitliches Bild über die im Öl enthaltenen Fettsäuren. So gibt z. B. Kopylow[1]) Palmitin-, Myristin- und Oleinsäure an, Merckling[2]) dagegen Linolein und kein Olein, sowie Spuren freier Fettsäuren. Nach anderen Untersuchungen von Schattenfroh[3]), Poda[4]) und Graham[5]) enthält das Öl 80,9 % flüssige und 15,3 % feste Säuren, sowie Phytosterin, aber kein Lecithin. Das Öl ist außerdem frei von Stickstoff und Schwefel. Nach den letzten Untersuchungen von Power and Salway[6]) werden durch Extraktion der geschälten Samen ungefähr 34,3 % fettes Öl, durch Auspressen 19,3 % gewonnen, das sich nach diesen Autoren folgendermaßen zusammensetzt: Linoleinsäure 45 %, Oleinsäure 25 %, Palmitin-

[1]) Kopylow: Pharm. 2 für Rußland 1876, 513.
[2]) Merckling: J. Pharm. Chim. d'Alsace-Lorraine 1886, Oct. Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1886, 209.
[3]) Schattenfroh: Z. Nhrg. Unters. Hyg. Warenk. 1894, 8, 202.
[4]) Poda: ibid 1898, 625.
[5]) Graham: Americ. J. Pharm. 1901, 352.
[6]) Power and Salway: J. Amer. Chem. Soc. 1910, 32, 346. C. C. 1910, I, 1622.

säure und Stearinsäure 30 %, sowie wenig unverseifbares Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ vom F. P. 162—163°.

Um die hier vorhandenen Widersprüche zu klären, analysierte ich das Öl nochmals. Meine Untersuchungsergebnisse lassen sich am Besten mit denen von Power and Salway (l. c.) in Einklang bringen. Es ist zu bedenken, daß die quantitative Zusammensetzung des Öles je nach der Herkunft der Samen beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist. Die Darstellung des Öls durch Extraktion ist im praktischen Teil näher angegeben. Der Gehalt der Samen an fettem Öl wurde zu 35,2 % gefunden.

In erster Linie wurden zunächst die allgemeinen Konstanten des Öls festgestellt. Hierbei wurde die Säurezahl zu 57,29 gefunden. Daraus berechnet sich der Säuregrad zu 102,1. Die Verseifungszahl betrug 189,18. Die Esterzahl 131,89 und die Jodzahl 89,54. Wie im praktischen Teil angegeben, läßt sich aus den allgemeinen Konstanten des Öls der prozentuale Gehalt an Fettsäuren zu 95,73 % vom mittleren Molekulargewicht 284,2 berechnen. Der Gehalt an freien Fettsäuren errechnet sich zu 29,4 %, der Gehalt des als Ester gebundenen Glycerins zu 7,2 %. Bei der Darstellung der Gesamtfettsäuren wurde aus dem Öl 90 % Fettsäuren erhalten. Die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren erfolgte nach dem Verfahren von Farnsteiner[7]). Dieses beruht darauf, daß die Bleisalze der festen Fettsäuren in Äther unlöslich, die der flüssigen Fettsäuren dagegen löslich sind. Wenn auch praktisch meistens die flüssigen Säuren mit den ungesättigten, und die festen mit den gesättigten Säuren identisch sind, so stellt dieses Verfahren doch keine absolut scharfe Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren dar. Die gewonnenen Ergbnisse sind daher als angenäherte Werte zu betrachten. Eine Wasserdampfdestillation der Gesamtfettsäuren ergab, daß das Öl keine leicht wasserdampfflüchtigen Fettsäuren enthält.
Die Trennung der festen Fettsäuren wurde einerseits durchgeführt durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol, andererseits durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat nach dem Verfahren

[7]) Farnsteiner: Zeitschr. f. Unters. d. Nahrm. u. Genußm. 1, 390 (1898), 2, 1 (1899).

von Heintz[8]). Die fraktionierte Kristallisation beruht darauf, daß die Löslichkeit der festen Fettsäuren in Alkohol mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Die Trennung mittels Magnesiumacetat benützt die Tatsache, daß bei ungenügender Menge Magnesiumacetat zunächst die Magnesiumsalze der hochmolekularen Fettsäuren ausfallen.

Nach meinen Untersuchungsergebnissen enthält das Öl 26,7% feste Fettsäuren und 63,3 % flüssige Fettsäuren. Die festen Fettsäuren bestehen in der Hauptsache aus Palmitinsäure neben wenig Stearinsäure.

Um nun auch einen Einblick in die Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren zu bekommen, wurden diese mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu den entsprechenden Oxysäuren oxydiert. Nach den Untersuchungen von Hazura[9]) tritt bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren keine Spaltung ein, sondern an der Doppelbindung findet eine Addition von Hydroxylgruppen statt, derart, daß an jeder Doppelbindung 2 Hydroxylgruppen addiert werden. Da diese Oxysäuren verschiedene Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen, sind sie leichter voneinander zu trennen als die entsprechenden ungesättigten Fettsäuren. Jedoch treten bei der Oxydation selbstverständlich auch weitere Oxydationsprodukte bezw. Spaltprodukte auf, die nachher störend wirken und die Ausbeute an reinen Oxysäuren stark verringern. Bei der Oxydation ist daher zunächst darauf zu achten, daß die Einwirkung der Kaliumpermanganatlösung bei möglichst niederer Temperatur stattfindet, sowie von kurzer Dauer ist. Die Trennung der Spaltprodukte von den Oxyfettsäuren geschieht nach dem von Matthes und Rath[10]) angegebenen Verfahren. Dieses beruht auf der Unlöslichkeit der Oxyfettsäuren in Petroläther und der Löslichkeit der Spaltprodukte in diesem Lösungsmittel.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine Dioxystearinsäure vom F. P. 130—131°, und eine Tetraoxystearin-

[8]) Heintz: Journ. f. prakt. Chem. — 66. 1 (1855).
[9]) Hazura: Sitzungsbericht d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien 1887, 95, II: 1888, 97 II b: 1898, 98 II b.
[10]) Matthes und Rath: Arch. d. Pharm. 252, 699 (1914).

säure vom F. P. 165—167° isoliert. Die in der Literatur angegebene Tetraoxystearinsäure hat einen Schmelzpunkt von 173°. Bereits bei früheren Untersuchungen wurden bei der Oxydation Tetraoxystearinsäuren mit weit tieferen Schmelzpunkten erhalten. Dieser Umstand findet seine Erklärung darin, daß ein Gemisch von 2 Säuren, nämlich die den α- und β-Linolsäuren entsprechenden Tetraoxystearinsäuren vorliegen kann. Um vielleicht vorhandene α-Linolsäure nachzuweisen, wurden die ungesättigten Säuren in die entsprechenden Bromide nach dem Verfahren von Hazura, Hehner und Mitschel[11]), sowie von Farnsteiner[12]) übergeführt. Die Tetra-Br-α-Linolsäure ist in dem zur Bromierung verwendeten Lösungsmittel, Äther-Eisessiggemisch, schwerer löslich als die Bromide der übrigen Fettsäuren, die sich darin leicht lösen. Wie im praktischen Teil angegeben, wurde der Prozentgehalt an α-Linolsäure in den ungesättigten Fettsäuren zu 1,07 % gefunden. Berücksichtigt man noch die von Heiduschka und Lüft[13]) festgestellte Tatsache, daß beim Arbeiten nach dieser Methode stets von dem aus der Ölsäure entstandenen Ölsäurebromid und dem Petroläther rund 3,5 % Tetrabrom α-Linolsäure, oder 1,6 % α-Linolsäure gelöst werden, so erhöht sich der Prozentgehalt der ungesättigten Fettsäuren an α-Linolsäure auf 2,67 %. Hexabrom-α-Linolsäure wurde nicht nachgewiesen.

Nach meinen Berechnungen aus den erhaltenen Untersuchungsergebnissen hat das Öl ungefähr folgende quantitative Zusammensetzung:
90 % Gesamtfettsäuren, die sich wie folgt zusammensetzen:
26,7 % feste Säuren, in der Hauptsache bestehend aus Palmitinsäure neben wenig Stearinsäure, und 63,3 % flüssige Säuren.

Unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse errechnet sich die Zusammensetzung der flüssigen Säuren, wenn man annimmt, daß diese in demselben Verhältnis in dem Öl enthalten

---

[11]) Hazura: Sitzungsbericht d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien 1887, 95, II, 1888, 97, II b, 1898, 98, II b.
[12]) Farnsteiner: The Analyst 1899, II, 16.
[13]) Heiduschka und Lüft: Arch. d. Pharm. 257, 33 (1919).

sind, in dem die Oxysäuren gefunden wurden, folgendermaßen: 21,5 % der Gesamtfettsäuren bestehen aus Ölsäure, und 41,8 % aus Linolsäure. Letztere enthält, auf den Gesamtfettsäuregehalt berechnet, 2,67 % α-Linolsäure und 39,13 % β-Linolsäure.

II. PRAKTISCHER TEIL.

Darstellung des Öls.

Das Öl wurde aus den geschälten und gemahlenen Kernen durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff im Extraktionsapparat gewonnen. Zur Entfernung etwa in Lösung gegangener basischer Pflanzenbestandteile wurde die Öllösung zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser und dann mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen. Die Öllösung wurde nun mit Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel entfernt. Aus 1,0 kg Droge wurden 352 gr gereinigtes und getrocknetes Öl erhalten, was einem Ölgehalt der Droge von 35,2 % entspricht. Das Öl ist von tiefgrüner Farbe. Beim längeren Stehen scheidet sich ein farbloser, zäher Bodensatz ab, der aus fetten Anteilen des Öles besteht.

Zunächst wurden die allgemeinen Konstanten des Öls festgestellt. Die Säurezahl betrug 57,29, und der daraus berechnete Säuregrad 102,1.

1) 1,4342 gr Öl; 2,9 ccm verbrauchte KOH (Wirkungswert 1,01)
2) 1,0366 „ „ ; 2,1 „ „ „
3) 1,1988 „ „ ; 2,4 „ „ „
4) 1,6212 „ „ ; 3,3 „ „ „
5) 1,3594 „ „ ; 2,75 „ „ „

Säurezahl gefunden: 1) 57,30
2) 57,40
3) 56,71 im Mittel = 57,29
4) 57,69
5) 57,35.

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl ergab sich, daß zur Neutralisation und Verseifung der Ester von 1 gr Öl 189,18 mg Kaliumhydroxyd notwendig waren.

Verseifungszahl:

1) 2,1251 gr Öl; 5,85 ccm verbrauchte n/2 HCl
2) 2,0244 „ „ ; 6,5 „ „ „ „
3) 1,0404 „ „ ; 13,2 „ „ „ „
4) 2,3944 „ „ ; 4,1 „ „ „ „

Verseifungszahl gefunden:

1) 189,45
2) 189,86
3) 188,77 im Mittel = 189,18.
4) 188,65.

Die Esterzahl ergibt sich aus der Differenz von Verseifungszahl und Säurezahl und beträgt 131,89.

Der Gehalt des als Ester gebundenen Glycerins berechnet sich daraus zu 7,2 %.

Aus der Säurezahl (s), Verseifungszahl (k) und der Esterzahl (d) kann der Gehalt eines Öls an freien Fettsäuren berechnet werden.

$$f = \frac{(168300 - 38\,d) \cdot s}{1683\,k}$$

Das mittlere Molekulargewicht (M) dieser Säure ergibt sich aus der Gleichung:

$$M = \frac{168300 - 38\,d}{3\,k}$$

Die Ausrechnung ergibt an freien Fettsäuren 29,40 % vom mittleren Molekulargewicht 287,9.

Aus der Verseifungszahl kann nach Angaben von Arnold[14]) der prozentuale Gehalt eines Fettes an Fettsäuren (F), deren Neutralisationszahl (N), sowie das mittlere Molekulargewicht derselben berechnet werden.

$$F = 100 - 0{,}02258 \cdot k$$

$$N = \frac{k}{1 - 0{,}0002258\,k}$$

$$M = \frac{56160 - 12{,}68 \cdot k}{k}$$

[14]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 10, 201 (1905).

Für das vorliegende Öl ergaben sich auf Grund dieser Gleichungen folgende Werte:

Prozentualer Gehalt an Fettsäuren . . . . = 95,73 %
Neutralisationszahl der Gesamtfettsäuren . . = 194,61
Mittleres Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren = 284,2.

Die Jodzahl des Öls wurde im Mittel zu 89,54 gefunden.

1) 0,2020 gr Substanz; 14,25 ccm n/10 J
2) 0,1524 „ „ ; 10,75 „ „ „

Jodzahl des Öls gefunden: 89,54
89,53.

Die Acetylzahl des Öls wurde nach der Methode von Lewkowitsch[15]) ausgeführt. Sie betrug im Mittel 8,32.

1) für 1,0 gr Öl; 8,336 ccm n/2 KOH
2) „ 1,0 „ „ ; 8,29 „ „ „

Nach Angaben von Lewkowitsch (1. c.) findet man bei der Bestimmung der Acetylzahlen immer kleine Werte, ohne daß überhaupt Oxysäuren vorhanden zu sein brauchen. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß Mono- und Diglyceride oder unverseifbare Bestandteile vorhanden sind.

Untersuchung der Fettsäuren.

Zur Darstellung der Fettsäuren wurden 50 gr Öl mit 40 % alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad verseift. Der Alkohol wurde darauf abdestilliert und die Seife in Wasser gelöst. Zur Neutralisation der überschüssigen Kalilauge wurde CO_2 eingeleitet. Die klare Seifenlösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, um die Phytosterine zu entfernen. Darauf wurden die fettsauren Salze mittels 10 % Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann mittels Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum verblieben die freien Fettsäuren.

---

[15]) Chem. Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse I, 297 (1905).

Aus 50 gr Öl wurden auf diese Weise 45,5 gr Fettsäuren gewonnen. Das Öl enthält demnach 90 % Gesamtfettsäuren.

Die Jodzahl der Gesamtfettsäuren wurde nach dem von Hanus angegebenen Verfahren bestimmt und betrug im Mittel 91,13.

1) 0,2802 gr Öl; 20,1 ccm verbrauchte n/10 Jodlösung
2) 0,3200 „ „; 23,0 „ „ „ „
3) 0,1804 „ „; 12,8 „ „ „ „
4) 0,2544 „ „; 18,2 „ „ „ „

Jodzahl gefunden: 91,05
91,23 im Mittel = 91,13
91,31
90,82.

Die Jodzahl der Gesamtfettsäuren (Jg) läßt sich auch errechnen aus dem Prozentgehalt des Öls an Fettsäuren (d), und aus der Jodzahl des Öls (J) nach folgender Gleichung:

$$Jg = \frac{J \cdot 100}{d} = \frac{89{,}54 \cdot 100}{95{,}73} = 93{,}53.$$

Werden die gefundenen Werte in die Gleichung eingesetzt, so berechnet sich die Jodzahl der Gesamtfettsäuren auf 93,53. Die gefundenen Werte stehen also mit dieser Berechnung einigermaßen in Einklang.

Darstellung der gesättigten Fettsäuren.

Die Gewinnung der flüssigen Fettsäuren beruht darauf, daß ihre Bleisalze in Äther unlöslich sind.

Zur Feststellung des Gehaltes an festen und flüssigen Fettsäuren wurden die 45,5 gr Gesamtfettsäuren in Alkohol gelöst und mittels Kalilauge in ihre Salze verwandelt. Die Seifenlösung wurde nach Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit Essigsäure angesäuert, und darauf mit alkoholischer Kalilauge genau neutralisiert. Die Seifenlösung läßt man dann in eine siedende Bleiacetatlösung einfließen. Nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen Bleisalze abgesaugt und mittels Äther extrahiert.

Die Bleisalze der flüssigen Säuren gehen hierbei in Lösung. Nach völliger Extraktion der Bleisalze wurde die Ätherlösung mit 10 % Salzsäure versetzt, die wässrige Schicht von der ätherischen getrennt, wiederholt mit Wasser ausgewaschen und darauf die Ätherlösung mittels Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abgedampft und der Rückstand längere Zeit im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die bei der Ätherextraktion zurückgebliebenen Bleisalze werden mit Salzsäure behandelt und die festen Fettsäuren mittels Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittels Natriumsulfat und dem Abdampfen des Äthers verbleiben die festen Fettsäuren.

Aus 45,5 gr Gesamtfettsäuren wurden so 52 gr flüssige und 13,5 gr feste Fettsäuren erhalten. 100 gr Fettsäuren enthalten somit 70,33 gr flüssige, und 29,67 gr feste Fettsäuren, oder 100 gr Öl 63,3 gr flüssige, und 26,7 gr feste Fettsäuren.

Die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren beträgt im Mittel 142,33.

1) 0,3620 gr Substanz; 40,6 ccm verbrauchte n/10 J-Lösung
2) 0,3342 „ „ ; 37,4 „ „ „ „
3) 0,4420 „ „ ; 47,3 „ „ „ „
4) 0,3822 „ „ ; 42,85 „ „ „ „

Jodzahl der flüssigen Fettsäuren gefunden:

1) 142,35
2) 142,04
3) 142,60
4) 142,31.

im Mittel = 142,33

Die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren ist nach Farnsteiner (l. c.) auch noch deshalb von Interesse, weil man aus der Jodzahl des Öls und der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren den Gehalt des Öls an ungesättigten Säuren berechnen kann, da in den meisten Fällen die flüssigen Säuren mit den ungesättigten Säuren völlig oder fast völlig identisch sind.

Der Prozentgehalt des Öls berechnet sich nach folgender Gleichung:

Der Prozentgehalt an ungesättigten Fettsäuren =

$$\frac{100 \cdot \text{Jodzahl des Öls}}{\text{Jodzahl der ungesättigten Säuren.}}$$

Die Werte eingesetzt und berechnet ergeben einen Prozentgehalt an ungesättigten Fettsäuren von 62,91 %.

Trennung der gesättigten Fettsäuren.

Die Trennung der gesättigten Fettsäuren geschieht entweder durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol, oder durch fraktionierte Füllung mit Magnesiumacetat.

Die fraktionierte Kristallisation aus Alkohol ist, wie schon erwähnt, deshalb anwendbar, weil die Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.

3 gr feste Fettsäuren werden in soviel absolutem Alkohol gelöst, daß beim Abkühlen auf 15° noch keine Ausscheidung stattfindet. Dann wird über Nacht bei 0° stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Schmelzpunkt bestimmt. Das Filtrat wird eingeengt und damit in der gleichen Weise verfahren.

Auf diese Art wurden folgende Fraktionen erhalten:
1) 61,5°, 2) 62°, 3) 59°, 4) 61°, 5) 61°, 6) 61,5°, 7) 61°.

Wie hieraus ersichtlich ist, liegen die einzelnen Fraktionen sehr nahe beieinander, sodaß man keinen sicheren Anhaltspunkt hat. Die zuletzt nach dem Verdunsten der Mutterlauge verbleibende Fettsäure hat nach mehrmaligem Umlösen den F. P. 61,5°. Diese Säure ist auf Grund ihres Schmelzpunktes als Palmitinsäure anzusprechen.

Um jedoch sicher zu gehen, daß die gesättigten Fettsäuren in der Hauptsache, neben wenig anderen Fettsäuren, aus Palmitinsäure bestehen, wurde die Trennung auch durch fraktionierte Fällung mittels Magnesiumacetat durchgeführt.

Zunächst fallen bei Zusatz ungenügender Mengen Magnesiumacetat die Fettsäuren von höherem Molekulargewicht aus. Die fettsauren Magnesiumsalze werden darauf wieder mit Salzsäure zerlegt.

2 gr der gesättigten Fettsäuren werden in soviel absolutem Alkohol gelöst, daß beim Abkühlen auf 15° noch keine Ausscheidung stattfindet. Darauf wird die Lösung mit 0,1 gr einer gesättigten alkoholischen Magnesiumacetatlösung versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure zerlegt und mit Petroläther 2 mal ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird der Petroläther abgedampft und der Rückstand aus wenig absolutem Alkohol umgelöst und im Exsikkator getrocknet.

Das Filtrat des Niederschlages des fettsauren Magnesiumsalzes enthält nun etwas freie Essigsäure, die vor weiterem Zusatz von Magnesiumacetatlösung mit Ammoniak genau neutralisiert wird. Darauf wird erneut mittels Magnesiumacetat gefällt. Dieser Versuch wurde mit 4 mal 2 gr feste Säuren durchgeführt. Auf diese Weise wurde folgende Fraktionen erhalten:

1) 65°, 2) 61°, 3) 59°, 4) 61°, 5) 61,5°, 6) 60°, 7) 59°, 8) 61°, 9) 60°.

Fraktion 1 und 2 der 4 Versuche wurden vereinigt und wiederholt aus absolutem Alkohol umgelöst, wobei sich der Schmelzpunkt auf 69,5° erhöhte. Die titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung ergab im Mittel 284,6.

1) 0,1232 gr Substanz; 4,2 ccm verbrauchte n/10 KOH
2) 0,2008 „ „ ; 6,95 „ „ „ „

gefunden: 286,85
282,35.

Wie daraus ersichtlich, handelt es sich hierbei um die Stearinsäure, deren Schmelzpunkt 69,2° und deren Molekulargewicht 284,3 beträgt. Die Fraktionen 3 bis 7 wurden ebenfalls vereinigt und mehrfach umgelöst. Der Schmelzpunkt betrug 60°. Die titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung ergab im Mittel 254,68.

1) 0,3824 gr Substanz; 15,2 ccm verbrauchte n/10 KOH
2) 0,2230 „ „ ; 8,65 „ „ „ „

gefunden: 251,57
257,8 im Mittel = 254,68.

Hierbei handelt es sich demnach um Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt 62° und deren Molekulargewicht 256,25 beträgt.

Die gesättigten Fettsäuren bestehen also in der Hauptsache aus Palmitin neben wenig Stearinsäure.

Trennung der ungesättigten Fettsäuren.

Die Darstellung der ungesättigten Fettsäuren wurde schon auf Seite 30 erwähnt. Die Trennung der ungesättigten Fettsäuren geschieht entweder durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat oder durch Darstellung der entsprechenden Bromide.

a) Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung.

24 gr ungesättigte Fettsäuren wurden auf dem Wasserbad mit 30 ccm 33 % Kalilauge verseift, die Seife mit ca. 1600 ccm Wasser verdünnt und mit 1600 ccm einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren versetzt. Hierbei soll die Temperatur 5° nicht überschreiten. Dann wurde zur Lösung des abgeschiedenen Braunsteins schweflige Säure eingeleitet. Nach längerem Stehen wurde die über dem durch die Oxydation entstandenen Niederschlag stehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und auf Ton im Exsikkator getrocknet. Die Gesamtausbeute betrug 16,5 gr. Zur Entfernung der durch die Oxydation entstandenen Nebenprodukte wurde der Niederschlag mit Quarzsand gemischt und mit Petroläther extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Petroläthers verblieben so 5,8 gr Rückstand. Hieraus wurde durch Extraktion mittels Äther die Dioxystearinsäure vom F. P. 130° gelöst. Die Ausbeute betrug 3,5 gr. Auf Grund der Verbrennungsergebnisse und des Schmelzpunktes ist so die Anwesenheit der Ölsäure einwandfrei festgestellt. Analysenergebnisse:

4,975 mg Substanz; 12,395 mg CO_2 4,870 mg H_2O
4,919 „ „ ; 12,230 „ „ 4,910
berechnet auf $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$

gefunden: C = 68,35 % H = 11,39 %
C = 67,99 % H = 10,95 %
C = 67,84 % H = 11,16 %.

Titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung:

0,5626 gr Substanz; 18,0 ccm verbrauchte n/10 KOH
0,4820 „ „ ; 15,25 „ „ „ „

gefunden: M = 312,56
M = 316,07

berechnet auf $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$
M = 316,9.

Das Quarzsand-Oxydationsgemenge wurde nun verschiedene Male mit Wasser ausgekocht, wobei 6,8 gr Tetraoxystearinsäure vom F. P. 165/167 erhalten wurden.

Analysenergebnisse:

5,004 mg Substanz; 11,365 mg CO_2 4,610 mg H_2O
4,678 „ „ ; 10,615 „ „ 4,260 „ „

berechnet auf $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
C = 62,08 % H = 10,40 %

gefunden: C = 61,97 % H = 10,31 %
C = 61,91 % H = 10,19 %.

Titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung:

0,3880 gr Substanz; 11,1 ccm verbrauchte n/10 KOH
0,4206 „ „ ; 11,95 „ „ „ „

gefunden: M = 349,55
M = 351,17

berechnet auf $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
M = 348,3.

b) Einwirkung von Brom auf die ungesättigten Fettsäuren und Trennung der entstandenen Bromderivate.

In einem Gemisch, bestehend aus 52 ccm Eisessig und 16 ccm Äther, wurden 8 gr der ungesättigten Fettsäuren gelöst. Hierzu

wurde tropfenweise eine Mischung aus 1 Teil Brom und 2 Teile Eisessig gegeben und zwar derart, daß erst nach völliger Entfärbung ein neuer Zusatz stattfand. Es wurde auch darauf geachtet, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 5° nicht überstieg. Nach einiger Zeit schieden sich feine Nädelchen ab. Das Gemisch wurde zur Entfernung des Äthers über Nacht in einer geräumigen Kristallisierschale stehen gelassen. Der während dieser Zeit entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, und aus Alkohol umgelöst. Es wurden 0,17 gr kleiner, farbloser, drusenförmig angeordneter Nadeln vom F. P. 115° erhalten. Die Mutterlauge wurde weitere 24 Stunden stehengelassen, wobei sich das Gemisch in eine hellere, beweglichere, und in eine schwere Schicht trennte. Die schwere Schicht wurde mit Petroläther behandelt, wobei ein geringer Teil erstarrte, der sich aus Alkohol ungelöst identisch mit dem oben beschriebenen Körper erwies. Die Gesamtausbeute betrug an diesem Körper 0,185 gr. Hieraus berechnet sich der Prozentgehalt an Tertabrom-α-Linolsäure in den ungesättigten Fettsäuren auf 2,31 %, oder der Prozentgehalt an α-Linolsäure auf 1,07 %.

Analysenergebnis:

15,713 mg Substanz: 19,675 mg AgBr
15,853 „ „ : 19,905 „ „
berechnet auf $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ Br = 53,29 %
gefunden: Br = 53,28 %
Br = 53,43 %.

LEBENSLAUF.

Ich, Otto Herbert, wurde am 19. April 1908 in Worms a. Rh. als Sohn des Studienrats Prof. Karl Herbert geboren. Nach Ablegung der Reifeprüfung Frühjahr 1927 in der Oberrealschule in Worms, trat ich in die dortige Adler-Apotheke als Praktikant ein. Das pharmazeutische Vorexamen bestand ich am 23. März 1929 in Darmstadt. Mein Assistentenjahr verbrachte ich in der gleichen Apotheke und begann mit dem Sommersemester 1930 mein pharmazeutisches Hochschulstudium an der Universität in München, wo ich auch am 28. Oktober 1932 meine Staatsprüfung ablegte. Vom Wintersemester 1932 bis Sommersemester 1935 war ich an der Universität Frankfurt a. M. immatrikuliert und beschäftigte mich, nachdem ich noch 1 Semester organisch gearbeitet hatte, mit meinen Promotionsarbeiten. Am 2. Mai 1935 erhielt ich die Approbation als Apotheker. Seit September 1935 bin ich wieder im Apothekerberuf tätig und zwar bis 1. Juli 1936 in Worms und anschließend in der Einhornapotheke in Bamberg.

Meine akademischen Lehrer waren:

in München: Bleyer, Dietzel, Gerlach, v. Goebel, Hirmer, Hönigschmid, Wieland.

in Frankfurt: Bethe, Dieterle, Girndt, Laubender, Magnus, Meißner, Zeiger.